

⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 43 707 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**D 21 H 25/18**  
// D21H 17/54

⑳ Aktenzeichen: 195 43 707.1  
㉑ Anmeldetag: 23. 11. 95  
㉒ Offenlegungstag: 28. 5. 97

**DE 195 43 707 A 1**

㉗ Anmelder:  
Institut für neue Materialien gemeinnützige GmbH  
Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, DE

㉘ Vertreter:  
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803  
München

㉙ Erfinder:  
Schmidt, Helmut, 66130 Saarbrücken, DE;  
Kasemann, Reiner, 85635  
Höhenkirchen-Siegersbrunn, DE; Sepeur, Stefan,  
66787 Wadgassen, DE; Duddeck, Helmut, 44801  
Bochum, DE

⑤④ Verfahren zum Konservieren von Papier

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zum Konservieren von Papier, welches umfaßt (a) das gleichzeitige Kontaktieren einer Mehrzahl von sich zumindest in Teilbereichen berührenden Lagen aus Papier mit einer Konservierungsflüssigkeit, die Polykondensate auf der Basis von einer oder mehreren zur hydrolytischen Polykondensation befähigten Verbindungen der Elemente M der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente umfaßt, wobei in diesen Polykondensaten an mindestens 0,1% der Zentralatome M mindestens eine organische Gruppe G, die mindestens 2 Kohlenstoffatome, an die jeweils mindestens ein aus Wasserstoff- und Fluor-Atomen ausgewähltes Atom gebunden ist, umfaßt und keine polaren Substituenten aufweist, entweder direkt über eines der Kohlenstoffatome oder über eine Verbindungsgruppe A gebunden ist; und (b) die Trocknung und/oder Härtung des mit der Konservierungsflüssigkeit behandelten Papiers.

**DE 195 43 707 A 1**

Obwohl die Zerstörung bzw. der Zerfall von Papier, nicht zuletzt auch durch Umwelt- bzw. Umgebungseinflüsse, wenig im öffentlichen Bewußtsein ist, ist es eine Tatsache, daß durch diesen Verfall von Papier weltweit jährlich Schäden in Milliardenhöhe entstehen, ganz abgesehen davon, daß dadurch zum Teil auch kultur- und kunsthistorisch wertvolles Material unwiederbringbar verlorengeht. Hauptursache dafür sind die durch die Papierherstellung bedingten Schwefelsäuregehalte, die zu einer langsamen, aber stetig fortschreitenden, katalytisch bedingten Hydrolyse des Zellulosegerüsts führen.

Es gibt zwar Entsäuerungs-Verfahren, mit denen diese Zerstörung von Papier verlangsamt oder kaschiert werden kann, doch wird damit der Verfall zwar gestoppt, jedoch keine Verfestigung erzielt. Zur Verfestigung muß jedes Blatt (z. B. eines Buches) einzeln behandelt werden. Daher sind die bisher für diesen Zweck eingesetzten Verfahren sehr aufwendig und zudem auch nur von begrenzter Effektivität.

Es besteht daher ein dringendes Bedürfnis nach einem Verfahren mit dem Papier bzw. Papierprodukte, insbesondere (wertvolle) Bücher, alte (historische) Schriftstücke (wie z. B. Urkunden, Landkarten usw.) aber auch Kunstwerke (Zeichnungen, Radierungen, Tintenstiche, Kunstdrucke usw.) und Druckerzeugnisse, die intensivem Gebrauch ausgesetzt sind (z. B. Bücher in Bibliotheken, Banknoten) einfach und wirkungsvoll entsäuert und gleichzeitig verfestigt (im folgenden pauschal als "konserviert" bezeichnet) werden können. Die Verfestigung ist zwar durch Imprägnieren mit organischen polymerisierbaren Monomeren und anschließende Polymerisation derselben prinzipiell möglich, sich berührende Seiten, z. B. eines Buches, verkleben dabei aber irreversibel. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit insbesondere die Bereitstellung eines Verfahrens, das durch einfaches Imprägnieren die gleichzeitige Entsäuerung und Verfestigung von Papier bewirkt, ohne daß sich berührende Papierlagen dabei zusammenkleben.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die obige Aufgabe gelöst werden kann durch ein Verfahren zum Konservieren von Papier, welches umfaßt

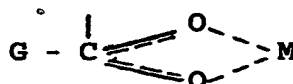
- (a) das gleichzeitige Kontaktieren einer Mehrzahl von sich zumindest in Teilbereichen berührenden Lagen (z. B. Blätter, Bögen oder Bahnen) aus Papier mit einer Konservierungsflüssigkeit, die Polykondensate auf der Basis von einer oder mehreren zur hydrolytischen Polykondensation befähigten Verbindungen der Elemente M der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente umfaßt, wobei in diesen Polykondensaten an mindestens 0,1% der Zentralatome M mindestens eine organische Gruppe G, die mindestens 2 Kohlenstoffatome, an die jeweils mindestens ein aus Wasserstoff- und Fluoratomen ausgewähltes Atom gebunden ist, umfaßt und keine polaren Substituenten aufweist, entweder direkt über eines der Kohlenstoffatome oder über eine Verbindungsgruppe A gebunden ist; und
- (b) die Trocknung und/oder Härtung des mit der Konservierungsflüssigkeit behandelten Papiers.

Unter dem Ausdruck "Papier" werden in der vorliegenden Erfindung Produkte auf der Basis von verfilzten Pflanzenfasern, insbesondere auf der Basis von Zellstoff, Holzschnitz, Strohstoff, Hadernstoff und Altpa-

pierhalbstoff, verstanden. Beispielsweise schließt dieser Begriff graphische Papiere (z. B. Schreib- und Druckpapiere) ein. Selbstverständlich können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aber auch andere Produkte wie z. B. Kraftpapier, Karton und Pappe behandelt werden, obwohl in den letztgenannten Fällen eine wirkungsvolle Konservierung in den meisten Fällen nicht erforderlich sein wird.

Bei den obigen Elementen M aus den Hauptgruppen III bis V und den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente handelt es sich z. B. um mindestens ein aus Silicium, Aluminium, Bor, Zinn, Zirkonium, Vanadium und Zinn ausgewähltes Element, wobei Si, Al und Zr bevorzugt sind. Insbesondere sind vorzugsweise 75 bis 100 und besonders bevorzugt 90 bis 100% aller Zentralatome der in der Beschichtungszusammensetzung vorliegenden Polykondensate Silicium-, Aluminium- und/oder Zirkoniumatome.

Erfindungsgemäß sind an mindestens 0,1% (vorzugsweise mindestens 0,5% und insbesondere mindestens 1%) aller in den obigen Polykondensaten vorhandenen Zentralatome M organische Gruppen G gebunden, die mindestens 2 (vorzugsweise mindestens 3 und insbesondere mindestens 5) Kohlenstoffatome aufweisen, an die jeweils mindestens ein und vorzugsweise mindestens zwei aus Wasserstoff- und Fluoratomen ausgewählte Atome gebunden sind, und die über keine polaren Substituenten verfügen. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Gruppen G um gegebenenfalls teilweise fluorierete aliphatische Gruppen, insbesondere Alkyl- und/oder Alkenylgruppen. Bei diesen Gruppen kann es sich z. B. um solche von langkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren wie z. B. Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure usw. handeln. Diese Ketten können z. B. durch Chelatbildung der entsprechenden Säure mit einer zur Hydrolyse befähigten Ausgangsverbindung von z. B. Al oder Zr in die Polykondensate eingeführt worden sein. In diesem Fall ist die obige Verbindungsgruppe A somit eine Chelat-bildende Gruppe, die zu der Struktur

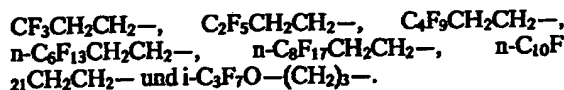


führt.

Beispiele für teilweise fluorierete Gruppen G, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können (und erfindungsgemäß auch bevorzugt sind) sind Gruppen, die über aliphatische Kohlenstoffatome verfügen, an die insgesamt 2 bis 30 (vorzugsweise 3 bis 25, noch bevorzugter 5 bis 20 und besonders bevorzugt 8 bis 18) Fluoratom gebunden sind, und die (zumindest im Fall der direkten Bindung von G an M) jeweils durch mindestens 2 Atome (vorzugsweise Kohlenstoffatome) vom Zentralatom M getrennt sind.

In der oben angegebenen Zahl der Fluoratome, die an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, sind diejenigen Fluoratome nicht berücksichtigt, die gegebenenfalls in anderer Weise, z. B. an aromatische Kohlenstoffatome, gebunden sind (z. B. im Fall von  $\text{C}_6\text{F}_4$ ). Bei der fluorhaltigen Gruppe kann es sich auch um einen Chelatliganden handeln. Ebenso ist es möglich, daß sich ein oder mehrere Fluoratome an einem Kohlenstoffatom befinden, von dem eine Doppel- oder Dreifachbindung ausgeht. Insbesondere im Hinblick auf die Zugänglichkeit der entsprechenden Ausgangssubstanzen (d. h.

der (teilweise) hydrolysierbaren Verbindungen der Elemente M) werden fluorhaltige, nicht-hydrolysierbare Gruppen bevorzugt, die vorzugsweise an Siliciumatome gebunden sind. Konkrete Beispiele für derartige fluorhaltige, nicht-hydrolysierbare Gruppen sind z.B.



Unter diesen Gruppen werden  $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{n-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2-$  und  $\text{n-C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2-$  besonders bevorzugt. Selbstverständlich können aber auch andere fluorhaltige Gruppen G erfindungsgemäß eingesetzt werden, ebenso wie Mischungen von unterschiedlichen fluorhaltigen Gruppen G.

Fluorhaltige Polykondensate, wie sie erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sowie deren Herstellung sind in WO 92/21729 (EP-A-587 667) detailliert beschrieben. Auf die gesamte Offenbarung dieser Anmeldung wird deshalb hiermit ausdrücklich Bezug genommen. In dieser Anmeldung sind auch konkrete zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polykondensate geeignete Verbindungen, insbesondere von Si, Al und Zr, angegeben.

Bevorzugt befindet sich an mindestens 25% der Zentralatome M der Polykondensate mindestens eine (z. B. eine oder zwei) nicht-hydrolysierbare bzw. nicht-hydrolysierende organische Gruppe, einschließlich der obigen Gruppen G. Unter "nicht-hydrolysierend" wird im vorliegenden Zusammenhang eine Gruppe verstanden, die zwar prinzipiell einer Hydrolyse zugänglich ist, aber unter den gegebenen Bedingungen bei der Herstellung der Polykondensate, der Behandlung des Papiers und der anschließenden Trocknung und/oder Härtung tatsächlich nicht hydrolysiert. Beispiele für die letztgenannten Gruppen können z. B. auch die obigen Chelat-bildenden Gruppen A einschließen. Bevorzugt sind an 50 bis 100 und insbesondere 75 bis 100% der Zentralatome M in den Polykondensaten jeweils eine oder zwei (vorzugsweise eine) nicht-hydrolysierbare bzw. nicht-hydrolysierende Gruppen gebunden. Diese Gruppen können z. B. ausgewählt werden aus Alkyl (insbesondere  $\text{C}_1-4$ -Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere  $\text{C}_2-4$ -Alkenyl, wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (insbesondere  $\text{C}_2-4$ -Alkynyl, wie z. B. Ethinyl und Propinyl) und Aryl (insbesondere  $\text{C}_6-10$ -Aryl, wie z. B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen bzw. zumindest diejenigen, die von Gruppen G verschieden sind, gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z. B. Chlor, Brom, Hydroxy, Alkoxy, Epoxy, (gegebenenfalls substituiertes) Amino usw. aufweisen können. Die obigen Alkylreste schließen auch die entsprechenden cyclischen und Aryl-substituierten Reste, wie z. B. Cyclohexyl und Benzyl, ein, während die Alkenyl- und Alkynylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die genannten Arylgruppen auch Alkarylgruppen (wie z. B. Tölyl und Xylyl) mit einschließen sollen. Besonders bevorzugte Gruppen sind Gruppen H', die über eine (gegebenenfalls mehrfach) ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verfügen und/oder eine hochreaktive funktionelle Gruppe wie z. B. Epoxy aufweisen. Unter den ungesättigten Gruppen sind insbesondere zu erwähnen Gruppen, die über einen (Meth)acryloxyrest (insbesondere einen (Meth)acryloxy- $\text{C}_1-4$ -Alkylrest wie z. B. (Meth)acryloxypropyl) verfügen. Die Anwesenheit derartiger Gruppen in den entsprechenden Polykon-

densaten hat den Vorteil, daß nach der Behandlung des Papiers mit der Konservierungsflüssigkeit eine zweifache Härtung erfolgen kann, nämlich eine thermisch oder photochemisch induzierte Verknüpfung der ungesättigten organischen Reste durch (radikalische) Polymerisation (bzw. eine Ringöffnungspolymerisation im Falle von Epoxidringen) und eine thermische Vervollständigung der Polykondensation (z. B. durch Wasserabspaltung aus noch vorhandenen M-OH-Gruppen).

Erfindungsgemäß wird es demnach bevorzugt, wenn 1 bis 100, insbesondere 5 bis 85 und besonders bevorzugt 20 bis 70 Molprozent der nicht-hydrolysierbaren bzw. nicht-hydrolysierenden organischen Gruppen (einschließlich der Gruppen G) mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung und/oder einen Epoxidring aufweisen.

Bei den zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Konservierungsflüssigkeit bzw. Polykondensate verwendeten (teilweise) hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen handelt es sich um solche von Elementen der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems. Selbstverständlich können zusätzlich auch andere hydrolysierbare Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche von Elementen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems (z. B. Na, K, Ca und Mg) und der Nebengruppen V bis VIII des Periodensystems. Vorzugsweise machen die soeben genannten Verbindungen aber nicht mehr als 10 und insbesondere nicht mehr als 5 Molprozent der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus.

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen in den Ausgangsverbindungen (die nicht notwendigerweise als monomere Verbindungen, sondern bereits als entsprechende Vorkondensate von Verbindungen eines oder mehrerer der Elemente M eingesetzt werden können) sind — teilweise abhängig vom Zentralatom M — Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere  $\text{C}_1-4$ -Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere  $\text{C}_6-10$ -Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere  $\text{C}_1-4$ -Acyloxy, z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Acyl (z. B. Acetyl).

Neben den oben genannten hydrolysierbaren Gruppen können als weitere ebenfalls geeignete Gruppen erwähnt werden Wasserstoff und Alkoxyreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und Halogen- und Alkoxy-substituierte Alkoxygruppen (z. B.  $\beta$ -Methoxyethoxy).

Da die hydrolysierbaren Gruppen im konservierten Papier praktisch nicht mehr vorhanden sind, sondern durch Hydrolyse (und Kondensation) verlorengehen, wobei die Hydrolyseprodukte früher oder später möglicherweise auch in irgendeiner geeigneten Weise entfernt werden müssen (insbesondere wenn ein derartiges Hydrolyseprodukt in der erfindungsgemäß eingesetzten Konservierungsflüssigkeit auf das zu konservierende Papier oder dessen Bestandteile einen ungünstigen Einfluß ausüben würde), sind solche hydrolysierbare Gruppen besonders bevorzugt, die keine Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z. B. niederen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanolen führen. Die letztgenannten hydrolysierbaren Gruppen sind auch deshalb bevorzugt, weil sie bei der Hydrolyse den pH-Wert praktisch nicht beeinflussen (im Gegensatz zu z. B. Halogen).

Neben den oben beschriebenen Polykondensaten und

gegebenenfalls Wasser und Hydrolyseprodukten aus der Hydrolyse der Ausgangsverbindungen können in der erfindungsgemäß eingesetzten Konservierungsflüssigkeit auch andere Komponenten anwesend sein, die selbstverständlich keinen schädlichen Einfluß auf das zu konservierende Papier bzw. dessen Bestandteile (wie z. B. Leim-, Füll- und Farbstoffe, Harze usw.) und die auf das Papier aufgetragenen Stoffe (z. B. Druckfarbe, Tinte, Graphit usw.) ausüben dürfen.

So wird die erfindungsgemäß eingesetzte Konservierungsflüssigkeit in den meisten Fällen ein Lösungsmittel zur Einstellung der Viskosität der Konservierungsflüssigkeit enthalten. Bei diesem Lösungsmittel kann es sich um Wasser und/oder organische Lösungsmittel handeln. Unter den organischen Lösungsmitteln sind insbesondere die niederen Alkohole wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol und die Butanole, zu nennen, da diese in der Regel bereits als Nebenprodukte der Polykondensationsreaktion unter Verwendung der bevorzugten Ausgangsmaterialien (siehe oben) gebildet werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von Lösungsmitteln eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus den durch die Hydrolysereaktion gebildeten Nebenprodukten (z. B. Alkoholen) und anderen (vorzugsweise leicht flüchtigen) Lösungsmitteln wie z. B. Ethern, Ketonen, Estern und (aliphatischen oder aromatischen) Kohlenwasserstoffen. Der Gesamtstoffgehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Konservierungsflüssigkeit beträgt in der Regel 10 bis 75, vorzugsweise 15 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 40 Gewichtsprozent.

Insbesondere in dem Fall, wo zumindest ein Teil der nicht-hydrolysierbaren bzw. nicht-hydrolysierenden organischen Gruppen, die an Zentralatome M gebunden sind, über reaktive Mehrfachbindungen und/oder andere reaktive Gruppen (z. B. Epoxidringe) verfügt, kann die Konservierungsflüssigkeit auch Verbindungen enthalten, die mit derartigen Gruppen bzw. Gruppierungen im Rahmen einer thermisch oder photochemisch induzierten Reaktion reagieren können. Es kann sich somit z. B. beim Vorliegen von nicht-hydrolysierbaren bzw. nicht-hydrolysierenden organischen Gruppen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung (wie z. B. (Meth)acryloxyalkyl-Gruppen) als zweckmäßig erweisen, der Konservierungsflüssigkeit organische ungesättigte Verbindungen zuzusetzen, die dann mit diesen ungesättigten Gruppen der Polykondensate copolymerisieren können. Beispiele für derartige ungesättigte organische Verbindungen sind Styrol, Acrylsäure, Methacrylsäure oder entsprechende Derivate (z. B. Ester, Amide, Nitrile) der soeben genannten Säuren. Derartige Verbindungen können auch teil- oder perfluoriert sein. Ebenso können Verbindungen eingesetzt werden, die über (per)fluorierte Gruppen verfügen, welche während der Herstellung der Konservierungsflüssigkeit bzw. der Polykondensate mit nicht-hydrolysierbaren bzw. nicht-hydrolysierenden nicht-fluorierten Gruppen reagieren und dabei fluorierte Gruppen liefern (z. B. durch Reaktion von S-H- oder N-H-Gruppen mit Hexafluorpropenoxid).

Weiter kann z. B. im Fall des Vorliegens von Epoxidhaltigen organischen Gruppen an Zentralatomen M die Konservierungsflüssigkeit Verbindungen enthalten, die mit den Epoxidringen eine (katalytische) Ringöffnungspolymerisation eingehen können, wie z. B. Hydroxyl- und Amingruppen-haltige Verbindungen (z. B. Phenole).

Durch Zusatz der oben genannten organischen Verbindungen, die mit an den Zentralatomen M der erfindungsgemäß eingesetzten Polykondensate vorhande-

nen organischen Gruppen reagieren können, ist es möglich, die Eigenschaften der resultierenden Imprägnierung auf die speziellen Gegebenheiten (Art und Beschaffenheit des zu konservierenden Papiers usw.) einzustellen.

Insbesondere wenn sich unter den organischen Gruppen in den Polykondensaten der erfindungsgemäß eingesetzten Konservierungsflüssigkeit solche mit ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen befinden, enthält die Konservierungsflüssigkeit vorzugsweise auch einen Katalysator für die thermisch und/oder photochemisch induzierte Härtung der auf das Papier aufgetragenen Polykondensate. So kann z. B. die Zugabe eines Photopolymerisationsinitiators erfolgen. Als Photoinitiatoren können z. B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure<sup>(R)</sup> 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure<sup>(R)</sup> 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure<sup>(R)</sup>-Typ; Darocur<sup>(R)</sup> 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzylidimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberone.

Als einsetzbare thermische Initiatoren kommen unter anderem organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Im Falle der Anwesenheit von Epoxidringen können die üblichen Ringöffnungs-Katalysatoren in der Konservierungsflüssigkeit vorhanden sein, wie z. B. tertiäre Amine (z. B. Imidazol und dessen Derivate).

Die obigen Initiatoren werden der Konservierungsflüssigkeit in üblichen Mengen zugegeben. So kann beispielsweise einer Konservierungsflüssigkeit, die 30 bis 50 Gewichtsprozent Feststoff enthält, Initiator in einer Menge von z. B. 0,5 bis 2 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge) zugesetzt werden.

Schließlich enthält die Konservierungsflüssigkeit vorzugsweise auch mindestens eine Substanz, die die im Papier enthaltene Säure (zumindest teilweise) neutralisiert, d. h. ein Entsäuerungsmittel und/oder einen Puffer. Zu diesem Zweck eignen sich alle dem Fachmann für die Neutralisation von Säure bekannten Verbindungen, soweit sie die anschließend durchzuführenden Reaktionen (z. B. Härtung durch weitere Kondensation, Polymerisation etc.) nicht stören. Als Beispiele können anorganische und organische Basen (z. B. Amine), Ammoniumsalze und andere Salze, die in wäßriger Lösung basisch reagieren, genannt werden.

Die hergestellte Konservierungsflüssigkeit kann entweder als solche oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels (z. B. der durch Hydrolyse der Alkoxide entstandenen Alkohole) und/oder nach Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels zwecks Viskositätsniedrigung mit dem Papier in Kontakt gebracht werden. Spätestens vor der Verwendung der Konservierungsflüssigkeit können dieser noch übliche (für das Papier und dessen Bestandteile nicht schädliche) Additive zugegeben werden, wie z. B. Färbemittel, Oxidationsinhibitoren, Verlaufsmittel, UV-Absorber und dergleichen.

Die gegebenenfalls (und vorzugsweise) mit einem Initiator und gegebenenfalls anderen Additiven versehene Konservierungsflüssigkeit wird dann mit dem Papier in Berührung gebracht, vorzugsweise durch Eintauchen des Papiers in die Konservierungsflüssigkeit. Vor der Trocknung und/oder Härtung wird überschüssige Konservierungsflüssigkeit vorzugsweise entfernt (z. B. durch Abtropfenlassen oder Abquetschen). Die Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur.

Nach der gegebenenfalls vorgenommenen Trocknung kann die das Papier imprägnierende Konservierungsflüssigkeit abhängig von der Art bzw. der Anwesenheit eines Initiators thermisch und/oder durch Bestrahlung in an sich bekannter Weise gehärtet werden.

Im Fall der thermischen Härtung liegen die Härtungstemperaturen vorzugsweise bei mindestens 50°C, insbesondere mindestens 90°C. Die maximale Härtungstemperatur wird unter anderem auch von der thermischen Belastbarkeit des zu behandelnden Papiers bestimmt. Vorzugsweise werden Härtungstemperaturen von 180°C und insbesondere 150°C nicht überschritten. Die Härtungszeit beträgt in der Regel 1 bis 2 Stunden.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

#### Beispiel 1

Zu einer Lösung von 55,8 g (0,2 Mol)  $\gamma$ -Glycidioxypropyltriethoxysilan und 5,1 g (0,01 Mol) 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS) wurden unter Rühren 27 g (1,5 Mol) Wasser gegeben, worauf die Reaktionsmischung 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde. Zu der dann einphasigen Lösung wurden 20 g (0,08 Mol) Bisphenol S gegeben, worauf mit 100, 150 oder 200 g Ethanol verdünnt wurde. Nach Auflösung des Bisphenol S wurden 0,8 g (0,001 Mol) 1-Methylimidazol als Vernetzungskatalysator zugesetzt, worauf die Reaktionsmischung 10 Minuten gerührt wurde. Zur Beschichtung wurde die Lösung in eine Kristallisierschale gegeben.

Es wurden drei Blätter Papier (10 cm  $\times$  10 cm) zugeschnitten und 10 Minuten unter vollständiger Bedekung in das Sol eingelagert. Dann wurden die Papierblätter zwischen zwei Glasplatten (10 cm  $\times$  10 cm) gelegt und durch festes Zusammenpressen von überschüssigem Sol befreit. Die getränkten Papierblätter wurden dann zwischen den Glasplatten 1 Stunde in einem vorgeheizten Trockenschrank bei 130°C ausgehärtet.

Die Blätter verklebten bei den obigen Verdünnungen weder untereinander noch mit der Glasplatte.

#### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß kein Bisphenol S eingesetzt wurde.

Als Ergebnis wurde ebenfalls festgestellt, daß die Blätter weder untereinander noch mit der Glasplatte verklebten.

#### Beispiel 3

Zu einer Lösung von 49,7 g (0,2 Mol) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 5,1 g (0,01 Mol) FTS wurden unter Rühren 17 g (0,94 Mol) Wasser gegeben, worauf die resultierende Mischung 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde. Die dann einphasige Lösung wurde mit 100, 150 oder 200 g Ethanol verdünnt und darauf mit

0,16 g (0,001 Mol) Azobisisobutyronitril (AIBN) als Polymerisationskatalysator versetzt. Das resultierende Sol wurde noch ca. 20 Minuten gerührt, bis sich das AIBN vollständig gelöst hatte und dann zur Beschichtung in eine Kristallisierschale gegeben. Das weitere Verfahren war wie in Beispiel 1 beschrieben.

Als Ergebnis wurde festgestellt, daß die Blätter weder untereinander noch mit der Glasplatte verklebten.

#### Beispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 3 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß zusätzlich 1,8 g (0,01 Mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan eingesetzt wurden und die zugesetzte Wassermenge 17,8 g (0,99 Mol) betrug.

Es wurde kein Verkleben der Papierblätter, weder untereinander noch mit der Glasplatte, beobachtet.

#### Beispiel 5

Zu einer Lösung von 24 g (0,2 Mol) Dimethyldimethoxysilan, 4,36 g (0,02 Mol) Methyloctyldimethoxysilan und 5,1 g (0,01 Mol) FTS wurden unter Rühren 12,9 g (0,72 Mol) Wasser und 50 g Ethanol gegeben, worauf 6 Stunden am Rückfluß erhitzt wurde. Die dann einphasige Lösung wurde mit 50, 100 oder 150 g Ethanol verdünnt und zur Beschichtung in eine Kristallisierschale gegeben. Das weitere Verfahren war wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Blätter verklebten bei den angegebenen Verdünnungen weder untereinander noch mit der Glasplatte.

#### Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 5 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß zusätzlich 7,2 g (0,04 Mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan eingesetzt wurden und die verwendete Wassermenge 15,1 g (0,84 Mol) betrug.

Die Blätter verklebten weder untereinander noch mit der Glasplatte.

#### Beispiel 7

In eine wie in den Beispielen 1 bis 6 hergestellte Lösung wurde ein Buch mit Blättern, deren Bruchigkeit gerade noch ein vorsichtiges Umblättern erlaubte, getaucht und dann ließ man die Lösung etwa 30 Minuten lang einwirken. Darauf wurde das Buch aus der Lösung genommen, mit dem Druck der Hand von überschüssiger Lösung befreit und in einem Ofen bei 60°C mehrere Stunden getrocknet. Die einzelnen Buchseiten waren nicht verklebt. Die Naßreißfestigkeit hatte sich vervierfacht. Das Aufträufeln von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkte keine Bildung von Löchern.

#### Patentansprüche

##### 1. Verfahren zum Konservieren von Papier, umfassend

- (a) das gleichzeitige Kontaktieren einer Mehrzahl von sich zumindest in Teilbereichen berührenden Lagen aus Papier mit einer Konservierungsflüssigkeit, die Polykondensate auf der Basis von einer oder mehreren zur hydrolytischen Polykondensation befähigten Verbindungen der Elemente M der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente umfaßt, wobei

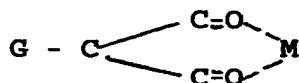
in diesen Polykondensaten an mindestens 0,1% der Zentralatome M jeweils mindestens eine organische Gruppe G, die mindestens 2 Kohlenstoffatome, an die jeweils mindestens ein aus Wasserstoff- und Fluoratomen ausgewähltes Atom gebunden ist, umfaßt und keine polaren Substituenten aufweist, entweder direkt über eines der Kohlenstoffatome oder über eine Verbindungsgruppe A gebunden ist; und

(b) die Trocknung und/oder Härtung des mit der Konservierungsflüssigkeit behandelten Papiers.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elemente M aus Si, Al, B, Sn, Zr, V und Zn, insbesondere Si, Al und Zr, oder Mischungen dieser Elemente ausgewählt sind.
3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 0,5 und insbesondere mindestens 1% der Zentralatome M organische Gruppen G aufweisen.
4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Gruppen G über mindestens 3 und vorzugsweise mindestens 5 Kohlenstoffatome verfügen, an die jeweils mindestens ein und vorzugsweise mindestens zwei aus Wasserstoff- und Fluoratomen ausgewählte Atome gebunden sind.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Gruppen G um gegebenenfalls teilweise fluoridierte aliphatische Gruppen, vorzugsweise Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, handelt.
6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen G Gruppen umfassen, in denen 2 bis 30 Fluoratome an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, die im Falle der direkten Bindung der Gruppe G durch mindestens 2 Atome von M getrennt sind.
7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungsgruppe A einen Chelat-Komplex mit M bildet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Chelat-Komplex M über mindestens zwei aus Sauerstoff- und Stickstoffatomen ausgewählte Atome der Gruppe A koordiniert ist.
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Chelat-Komplex die Struktur



oder



aufweist.

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich an den Zentralatomen M neben den Gruppen G auch organische Gruppen H befinden, die von den Gruppen G verschieden sind und insbesondere Mehrfachbin-

dungen, funktionelle Gruppen und/oder Heteroatome im bzw. am Kohlenstoffgerüst aufweisen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen H Gruppen H' umfassen, die, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren, eine thermische und/oder photochemische Härtungsreaktion eingehen können.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen H' Gruppen mit polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindungen und/oder Epoxidringen umfassen.

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Konservierungsflüssigkeit zusätzlich einen oder mehrere Katalysatoren, ausgewählt aus thermischen und photochemischen Polymerisationskatalysatoren und Katalysatoren für die Epoxid-Ringöffnungs-polymerisation, enthält.

14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Konservierungsflüssigkeit zusätzlich mindestens eine organische Verbindung enthält, die sich an einer Polymerisationsreaktion beteiligen kann.

15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Konservierungsflüssigkeit zusätzlich Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus aliphatischen Alkoholen, enthält.

16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Konservierungsflüssigkeit zusätzlich ein Entsäuerungsmittel und/oder eine Pufferverbindung enthält.

17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktieren durch Eintauchen der Lagen aus Papier in die Konservierungsflüssigkeit erfolgt.

18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung und/oder Härtung in einem Ofen durchgeführt wird.

19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Mehrzahl von Lagen aus Papier um ein ganzes Buch handelt.

20. Konserviertes Papier, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 19.